

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 54-025957

(43)Date of publication of application : 27.02.1979

(51)Int.Cl.

C08L 71/00
// C08G 65/24

(21)Application number : 52-091036

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 29.07.1977

(72)Inventor : MAEDA AKIO
HASHIMOTO YOSHIRO
INAGAMI MASAACKI
FUKUSHIMA HIROSHI

(54) CURABLE RUBBER COMPOSITION HAVING EXCELLENT RESISTANCE TO RANCID GASOLINE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare the title composition having high heat resistance, cold resistance and resistance to softening and dissolving, by adding a non-sulfur-type curing agent to an epichlorohydrin-ethylene oxide-unsaturated epoxide terpolymer rubber.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩特許出願公開
昭54-25957

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和54年(1979)2月27日
C 08 L 71/00 // 25(1) D 6 7823-4J
C 08 G 65/24 25(1) A 271 7823-4J 発明の数 1
26(5) H 11 審査請求 未請求

(全 5 頁)

④耐酸敗ガソリン性に優れた加硫性ゴム組成物

7-2-101

①特 願 昭52-91036
②出 願 昭52(1977)7月29日
⑦発 明 者 前田明夫
横浜市港北区太尾町873
同 橋本欣郎
横浜市神奈川区菅田町488番地

⑧発 明 者 稲上昌秋
鎌倉市梶原1800-28
同 福島宏
逗子市池子2-32-9
⑨出 願 人 日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

明 細 書

1〔発明の名称〕

耐酸敗ガソリン性に優れた加硫性ゴム組成物

2〔特許請求の範囲〕

- 1 エピクロルヒドリン35～80モル％、エチレンオキシド15～50モル％、不飽和エポキシド5～15モル％よりなる三元共重合体ゴムおよび非イオン系加硫剤を含む耐酸敗ガソリン性に優れた加硫性ゴム組成物。
- 2 不飽和エポキシドがアリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートおよびブタジエンモノオキシドから選ばれる特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。
- 3 非イオン系加硫剤が塩素原子を介して加硫反応を生起せしめるものである特許請求の範囲第1項記載のゴム組成物。

3〔発明の詳細な説明〕

本発明は、エピクロルヒドリン-エチレンオキ

シド-不飽和エポキシド三元共重合体ゴムおよび非イオン系加硫剤を含む耐酸敗ガソリン性を満足する加硫性ゴム組成物に関するものである。

近年の大気環境改善の社会的要請の結果実施されるに至った乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、耐熱性・耐ガソリン(油)性・耐寒性を同時に満足する合成ゴムを用いた重要保安部品が数多く新規に乗用車に採用装着されている。既存の合成ゴムのうちで特にエピクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴム(以下C.H.Cと称することがある)は、諸特性のバランスの取れた優れた合成ゴムとしてホース、ガasket、オーリングおよびオイルシールなどの用途に広く使用されている。

一方、乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、エンジンまわりの雰囲気は従来と比較し高温になる傾向にあり、ガソリンが酸化されやすく酸敗ガソリンを生ずるという問題が生じている。すなわち、ガソリン中の高度不飽和分が空気中の酸素により酸化され過酸化となり、

さらにアルデヒド化合物あるいはカルボン酸にまで酸化が進むことにより酸敗ガソリンを生ずるものである。既にゼネラルモーターズ社 (General Motors Corporation) では酸敗ガソリンによる影響を重視して試験法 (GM OP-9308, (1966)) を確立し管理している。

ところで、CHCは耐ガソリン性には優れているが、劣化した酸敗ガソリンと接触することにより容易に軟化溶解を起すので、CHCを素材とした乗用車の装着部品は、その形状を保ち得なくなるという重大な事故につながる危険性をはらんでいる。この現象は、酸敗ガソリン中の過酸化物がCHCの主鎖を形成しているエーテル結合を攻撃し骨格となる主鎖の切断をひき起すことによるものである。〔自動酸化によるエーテル結合の崩壊は、Angew. Makromol. Chem. 16/17, 103, (1971) に詳しい。〕

CHCの上記欠点を改善する方法としては、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴムあるいはアクリルゴムとの混合が考えられる。アクリロ

ニトリル-ブタジエン共重合体ゴムを混合した場合には見掛け上は酸敗ガソリンと接触させても軟化溶解せず硬化するが、ゴム同志の相容性が悪く破断伸びの低下が著しいためゴムとして実用に耐え得ない。またアクリルゴムとの混合では、アクリルゴムのガソリン抵抗性が本質的に劣るため酸敗ガソリンによる軟化溶解を防止することはできず、これらのゴムとCHCの混合では改善はみられない。

従つて、本発明の目的は、CHCが保有している耐熱性・耐ガソリン(油)性・耐寒性を犠牲にすることなく、酸敗ガソリンによる軟化溶解を防止したゴム組成物を提供することにある。

本発明のこの目的は、エピクロルヒドリン35~80モル%、エチレンオキシド15~50モル%、不飽和エポキシド5~15モル%よりなる三元共重合体ゴムおよび非イオウ加硫剤を含む組成物によつて達成される。

すなわち、本発明の特徴は、三元共重合体ゴムの共重合成分として不飽和エポキシドを用い、か

つ、加硫剤として不飽和エポキシドの不飽和結合を加硫に参与せしめない非イオウ系加硫剤を用いることにあり、これによつて、酸敗ガソリン中の過酸化物が主鎖のエーテル結合の切断をひき起しても、それと同時に、非イオウ加硫に起因して残存する不飽和エポキシドの不飽和結合とも反応して加硫を生ぜしめるため、加硫物の軟化溶解が防止されるのである。

本発明における三元共重合体ゴムの共重合成分である不飽和エポキシドとしては、アリルグリシジルエーテル、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレートおよびブタジエンモノオキシドなどが挙げられる。この共重合割合が5モル%未満では酸敗ガソリンでの軟化抑制の目的を達しえず、15モル%を超えると酸敗ガソリンによつて硬化型劣化を生じゴム弾性を失い脆くなる欠陥を生ずる。また、エチレンオキシドの量は最終製品に求められる耐寒性に依りて適宜選択されるが、エチレンオキシドが15モル%未満では耐寒性に問題を生じ、50モル%を超えると耐ガソリン性

が低下し膨潤度が大きくなるため見掛け上軟化現象を呈する。共重合成分の特に好ましい割合は、エピクロルヒドリン48~74モル%、エチレンオキシド20~40モル%、不飽和エポキシド6~12モル%である。なお、三元共重合体ゴムのムーニー粘度〔ML₁₊₁(100℃)〕は10~150である。

不飽和エポキシドの共重合されたゴムを加硫する場合は、その不飽和結合を利用して、イオウ系加硫剤を用いるのが普通であるが、これを本発明に用いると、不飽和結合の含有量が低下し、耐酸敗ガソリン性が不良となつて、本発明の目的を達成することができない。したがつて本発明においては、加硫ゴム中に不飽和エポキシドの不飽和結合を残存せしめる非イオウ系加硫剤、すなわち、塩素原子を介して加硫反応を生起せしめる、飽和エピクロルヒドリン系ゴム用の一般の加硫剤を用いなければならない。

本発明のゴム組成物は、エピクロルヒドリン-エチレンオキシド-不飽和エポキシド三元共重合

配合処方

エビクロルヒドリン-エチレンオキシド- 不飽和エポキシド三元共重合体ゴム	100
ステアリン酸	1
PEPカーボンブラック	40
鉛丹	7
2-メルカプトイミダゾリン	12
ジブチルジチオカルバミン酸ニッケル	1

体ゴム、非イオウ系加硫剤並びに必要な応じて補強剤、充填剤、可塑剤および老化防止剤などの通常のゴム用配合剤をロール又はバンバリーミキサーのような通常の混合機によつて混合することによつて調製される。

このゴム組成物を加熱することによつて耐酸敗ガソリン性の優れたゴム加硫物が得られる。

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例 1

有機アルミニウム化合物系重合触媒を用いて公知の溶液重合法により調製したエビクロルヒドリン-エチレンオキシド-アリルグリシジルエーテル三元共重合体ゴムを下記の配合処方に従つて他の配合剤とともに冷却ロールで混合し、155℃で30分間加圧加熱した後、150℃で4時間熱処理することによつて加硫物を調製した。

加硫物の耐酸敗ガソリン性及び耐寒性を下記に従つて測定した結果を第1表に示す。

酸敗ガソリンの調合はゼネラルモーターズ社操
作基準OP-930B(1966)に準じて、市販標準試験ガソリン日石ハイアロム28を用い紫外線照射を断続2週間とすることによつて行つた。得られた酸敗ガソリンの過酸化価を、ユニバーサルオイルプロダクト社(Universal Oil Company)のUOP試験法35-59に従つて求めたところ61グラム当量/1000ℓであつた。この酸敗ガソリンに、厚み0.5mm長さ15mm幅10mmの加硫物を浸漬し、60℃の雰囲気中で240時間放置し

た。浸漬試験完了後ただちに加硫物の表面の鉛筆引つかき値を、JIS K-5400鉛筆引つかき試験法に準じて求めることによつて耐酸敗ガソリン性の目安とした。判定方法は下記の通りである。

判定	鉛筆引つかき値	加硫物の表面状態
不可	5B, 6B	表面脆く崩れやすい
可	B ~ 4B	表面軟化し粘着しやすい
良	3H ~ HB	表面やや軟化するが異常なくゴム弾性を有する。
優	4H以上	表面異常なくゴム弾性を有する

また、判定「優」の加硫物についてのみ、180度の折り曲げ状態で亀裂発生の有無を確認した。

耐寒性は、JIS K-6301低温衝撃脆化試験法により-35℃における破壊の有無を調べることによつて判定した。

第 1 表

実験番号	1	2	3	4	5	6
	← 比較例 →		← 本 発 明 例 →			比較例
三元共重合体ゴム組成(モル%)						
エビクロルヒドリン	50	50	50	50	50	50
エチレンオキシド	50	47	45	40	35	30
アリルグリシジルエーテル	-	3	5	10	15	20
耐酸敗ガソリン性試験						
判 定	不可	可	良	優	優	優
180度折り曲げ試験	-	-	-	亀裂なし	亀裂なし	亀裂発生
-35℃衝撃脆化試験						
			破壊なく合格			

エビクロルヒドリン-エチレンオキシド共重合体ゴムは酸敗ガソリン中で容易に軟化崩壊するが、アリルグリシジルエーテルを共重合させたものは優れた耐酸敗ガソリン性を示した。但しアリルグリシジルエーテル共重合比が5モル%未満では効果がなく、20モル%では耐酸敗ガソリン性は充

分であるもののゴム弾性を失い、180度折り曲げ試験において亀裂が発生し実用上欠陥を有することが分る。

実施例 2

不飽和エポキシドの共重合モル量を一定にしたエビクロルヒドリン-エチレンオキシド-不飽和エポキシド三元共重合体ゴムについて、実施例 1 と同様の試験を行った。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

実験番号	7	8	9	10	11	12
	比較例	← 本 発 明 例 →				比較例
三元共重合体ゴム組成 (モル%)						
エビクロルヒドリン	55	40	50	60	70	80
エチレンオキシド	55	50	40	50	20	10
アリルグリシジルエーテル	10	10	10	10	10	10
耐酸敗ガソリン性試験						
判 定	不 可	良	優	優	優	優
180度折り曲げ試験	-	-	← 亀 裂 な し →			
-35℃衝撃脆化試験	← 破 壊 な く 合 格 →					破 壊

エチレンオキシドの共重合比によつて三元共重合体ゴムの性能が変化する。すなわち、エチレンオキシド共重合比が50モル%を超えると耐ガソリン性に劣り鉛筆ひつかき硬度が極度に低下し、15モル%未満では耐寒性に劣り実用上欠陥を有することが分る。

実施例 3

第3表に不飽和エポキシドの共重合モル量を一定にしたエビクロルヒドリン-エチレンオキシド-不飽和エポキシド三元共重合体ゴムについて、実施例 1 と同様の試験を行った。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

実験番号	13	14	15	16	17	18
	← 比 較 例 →	本 発 明 例	← 比 較 例 →	本 発 明 例	← 比 較 例 →	本 発 明 例
三元共重合体ゴム組成 (モル%)						
エビクロルヒドリン	50	25	45	85	75	80
エチレンオキシド	55	55	50	10	10	15
アリルグリシジルエーテル	15	20	5	5	15	5
耐酸敗ガソリン性試験						
判 定	不 可	不 可	良	優	優	優
180度折り曲げ試験	-	-	-	← 亀 裂 な し →		
-35℃衝撃脆化試験	← 破 壊 な く 合 格 →			破 壊	破 壊	合 格

エチレンオキシドの共重合比が50モル%を超えると不飽和エポキシドの共重合比を増加させても三元共重合体ゴムの耐酸敗ガソリン性は改善されないことが分る。またエチレンオキシドの共重合比が15モル%未満では不飽和エポキシドの共重合比を増加させても三元共重合体ゴムの耐寒性は改善されないことが分る。

実施例 4

エビクロルヒドリン (60モル%) - エチレンオキシド (54モル%) - アリルグリシジルエーテル (6モル%) の三元共重合体ゴムの加硫物を、下記の配合処方及び実施例 1 と同じ加硫条件に従つて調製し、実施例 1 と同様に耐酸敗ガソリン性を評価した。また常態における引張試験は J I B K - 6301 に従つた。得られた結果を第 4 表に示す。

配 合 処 方

／ 実験番号	19	20	21	22
三元共重合体ゴム	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	1
アジフカーボンブラック	40	40	40	40
鉛 丹	7	-	5	5
酸化マグネシア	-	5	-	-
2-メルカプトイミダゾリン	12	-	0.5	0.5
2,4,6-トリメロカプト-8-トリアジン	-	10	-	-
イオウ	-	-	0.6	1.6
1,3-ジフェニル・グアニジン	-	-	0.5	0.5
ジベンゾチアゾール・ジスルフィド	-	-	1.5	1.5
ジブチルジチオカルベイン酸ニフタル	1	1	1	1

第 4 表

実験番号	19	20	21	22
	← 本 発 明 例 →	← 比 較 例 →	← 比 較 例 →	← 比 較 例 →
引張強さ MPa	17.5	15.8	16.7	15.9
伸 び 率	250	320	260	190
硬 さ J I B	67	69	68	72
耐酸敗ガソリン性				
判 定	優	優	不 可	不 可
180度折り曲げ試験	← 亀 裂 な し →			

加硫に際してエピクロルヒドリンの塩素原子を利用した、2-メルカプトイミダゾリンおよび2,4,6-トリメルカプト-8-トリアジン加硫物は優れた耐酸化ガソリン性を発揮するが、アリルグリシジルエーテルの不飽和結合を利用したイオウ加硫物は著しく耐酸化ガソリン性が悪くなることが分る。

出願人 日本ゼオン株式会社